

**Mineralogische Untersuchungen
zum Einfluß des Kühlsystems auf Struktur
und Zusammensetzung der Schmelzphase
in Portland-Zement-Klinkern**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Bernd Scheubel
aus Bamberg

1985 # 192



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0031

Mineralogische Untersuchungen zum Einfluß des Kühlsystems
auf Struktur und Zusammensetzung der Schmelzphase in
Portland-Zement-Klinkern

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Bernd Scheubel
aus Bamberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 11.02.85

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte: Prof. Dr. R.G. Schwab

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. R. Blaschke/Münster

Inhaltsverzeichnis

Seite

	Zusammenfassung	I
	Verwendete Formeln und Abkürzungen	IV
1.	Einführung	1
2.	Ergebnisse	6
2.1	Chemische Analyse der Klinker	6
2.2	Lichtmikroskopische Untersuchungen	8
2.3	Chemische Analyse der Schmelzphasen	11
2.4	Röntgenographische Untersuchungen	14
2.5	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	17
2.5.1	Abbildung des Z-Kontrasts in der Zwischenmasse	17
2.5.2	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse	23
2.6	Thermoanalytische Untersuchungen	30
2.6.1	Differentialthermoanalyse	30
2.6.2	Kalorimetrie	34
2.7	Zementfestigkeitsuntersuchungen	46
3.	Diskussion	48
4.	Literaturverzeichnis	58

Zusammenfassung

Ausgehend von der in der Literatur zum Teil kontrovers geführten Diskussion über den Einfluß der Kühlung auf die Klinker- und Zementqualität wurde in vorliegender Arbeit der Einfluß verschiedener Kühlaggregate untersucht. Um bei der Interpretation der Ergebnisse nur den Parameter "Kühlung" berücksichtigen zu können, wurden nur Proben aus solchen Anlagen untersucht, bei denen zwei vergleichbare Ofensysteme mit dem jeweils gleichen Rohmehl beschickt werden. Der produzierte Klinker wird einmal in einem Rost- und einmal in einem Planetenkühler gekühlt. Die Proben der verschiedenen Anlagen unterscheiden sich untereinander vor allem im MgO-Gehalt und der Schwefel-Alkali-Bilanz.

Die chemischen und gefügeanalytischen Untersuchungen der Klinkerproben ließen keine Unterschiede zwischen den einzelnen Ofensystemen einer Anlage erkennen; damit sind die Klinker für eine Beurteilung des Einflusses des Kühlaggregates auf die Qualität geeignet.

Optisch zeigt die Zwischenmasse der rostgekühlten Proben das feinkristalline Gefüge einer spontanen Kristallisation. Röntgenographisch ergeben sich deutliche Unterschiede in der Intensität des Aluminahauptreflexes. Die Kühlung im Planetenkühler führt, im Gegensatz zum

Rostkühler, zu einem gut kristallisierten Trikalziumaluminat (C_3A). EDX-Analysen der Silikatphasen bestätigen den erhöhten Fremdionenanteil der schnell gekühlten Proben. Die thermoanalytischen Untersuchungen der extrahierten Schmelzphasen zeigen die größere Reaktivität der rostgekühlten Proben gegenüber den planetengekühlten. Diese größere Reaktivität läßt sich thermodynamisch einfach aus erhöhter Entropie und Enthalpie, d.h. einer erhöhten thermodynamischen Aktivität A^* gegenüber der gut kristallisierten Phase erklären. In der bisherigen Literatur wird allerdings im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen, dem langsam gekühlten gut kristallisierten Trikalziumaluminat eine höhere Reaktivität zugesprochen.

Für die Klinkerqualität und die daraus resultierende Zementqualität ist dies immer dann von Bedeutung, wenn es bei Untersulfatisierung der Alkalien zur Bildung des Alkalialuminats kommt. Durch den Einbau von Kalium wird die Reaktivität des Trikalziumaluminats stark erhöht. Bei zusätzlicher schneller Kühlung im Rostkühler kann es zu einem verfrühten Ansteifen und einer erhöhten Frühfestigkeit des Zementleims kommen. Sofern dies nicht erwünscht ist, führt die Kühlung im Planetenkühler auch in diesem Falle zu einem "normalen" Abbindeverhalten und entsprechender Festigkeitsentwicklung.

Bei übersulfatisierten Alkalien konnte bezüglich der Zementqualität kein Einfluß des Kühlaggregats festgestellt werden. Zur Vermeidung von großen Periklasen und Periklasnestern ist bei entsprechendem Chemismus eine schnelle Kühlung im Rostkühler vorzuziehen.

Verwendete Formeln und Abkürzungen

$$\text{Kalkstandard nach Kühl Kst.} = 100 \cdot \% \text{ CaO} / (2,8 \cdot \% \text{ SiO}_2 + 1,1 \cdot \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \cdot \% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Silikat-Modul SM} = \% \text{ SiO}_2 / (\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Tonerde-Modul TM} = \% \text{ Al}_2\text{O}_3 / \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{C}_3\text{S} = 3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \quad \text{Trikalziumsilikat (Alit)}$$

$$\text{C}_2\text{S} = 2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \quad \text{Dikalziumsilikat (Belit)}$$

$$\text{C}_3\text{A} = 3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{Trikalziumaluminat}$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Tetralziumaluminatferrit}$$

$$\text{Schmelze ber. nach F.M. LEA} = 2,95 \cdot \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2,2 \cdot \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{ MgO (max. 2 \%)} + \% (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$$

$$\text{C}_3\text{S (ber.)} = 4,07 \cdot \% \text{ CaO} - 7,6 \cdot \% \text{ SiO}_2 - 6,72 \cdot \% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,43 \cdot \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{C}_2\text{S (ber.)} = 2,87 \cdot \% \text{ SiO}_2 - 0,754 \cdot \% \text{ C}_3\text{S}$$

$$\text{C}_3\text{A (ber.)} = 2,65 \cdot \% \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,69 \cdot \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{C}_4\text{AF (ber.)} = 3,04 \cdot \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$d_H = \text{mittlere Sehnenlänge (Heyn'scher Durchmesser)}$$

$$\bar{Z} = \text{mittlere Ordnungszahl} = \frac{\sum n_i \cdot Z_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{Z}_{\text{korr}} = \text{korrigierte mittlere Ordnungszahl} : \sum c_i \cdot Z_i$$

1. Einführung

Zur Kühlung von Zementklinker sind der Rost- und der Planetenkühler die gebräuchlichsten Kühlsysteme. Nach I. DREIZLER und D. KNÖFEL (1982), I. DREIZLER (1981) und T.K. CHATTERJEE und S.N. GHOSH (1980) weisen alle modernen Kühltypen gleichwertige Kühlgeschwindigkeiten auf. So kommen auch H. HERCHENBACH (1978) und O.L. JEPSEN (1976) zu dem Schluß, daß im Hinblick auf die Klinkerqualität kein Unterschied zwischen den einzelnen Kühltypen besteht. Andererseits bescheinigt F.W. LOCHER (1975) dem Planetenkühler eine "deutlich langsamere" Kühlung des Klinkers.

Bezüglich der Klinkereintrittstemperatur gibt es jedoch einen entscheidenden Unterschied zwischen den Rost- und Planetenkühlern. Sie liegt nach H. HERCHENBACH (1978) bei ca. 1400 °C für den Rostkühler und bei ca. 1200 °C für den Planetenkühler. Die Kühleraustrittstemperaturen liegen nach T.K. CHATTERJEE und S.N. GHOSH (1980) für den Planetenkühler mit 120 - 200 °C zwei- bis dreimal so hoch wie für den Rostkühler.

Besonders der Unterschied in der Eintrittstemperatur bedeutet, daß ein Klinker, der in einem Planetenkühler gekühlt wird, zwangsläufig bereits im Ofen den kritischen Temperaturbereich zwischen 1350 und 1270 °C durchläuft.

In diesem Bereich kristallisieren aus der Schmelzphase Aluminat und Aluminatferrit. Bei einer relativ langsamen Kühlung kann es außerdem zu Entmischungen der bei Sintertemperatur gelösten Nebenbestandteilen aus den Silikatphasen bzw. zu anderen Paragenesen kommen.

Im Gegensatz dazu kann der Klinker, der in einem Rostkühler gekühlt wird, diesen Temperaturbereich beim Eintritt in den Kühler durchlaufen. Das Temperaturintervall der Kristallisation der Klinkerschmelze wird so wesentlich schneller durchlaufen, was sich in einer weniger gut differenzierten Zwischenmasse als beim planetengekühlten Klinker niederschlagen sollte. Entmischungsreaktionen sollten gehemmt werden.

Für den weiteren Verlauf ist es unerheblich, ob das Kühlaggregat ein Planeten- oder ein Rostkühler ist.

Alle Reaktionen, die nach dem Erstarren der Schmelze ablaufen, sind Festkörperreaktionen in oxidierender Atmosphäre. Da bei Festkörperreaktionen - mit Ausnahme bestimmter Phasentransformationen und Reaktionen unter Beteiligung einer Gasphase - die Diffusion in kondensierter Phase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sind für beide Kühlerarten die gleichen Voraussetzungen gegeben. Darüber hinaus werden bei stetig fallender Temperatur alle möglichen Reaktionen zunehmend behindert.

Für unterschiedliche Abkühlungsraten während der Schmelzkristallisation sind unterschiedliche Gefüge zu erwarten. Da die Zementeigenschaften und besonders die Festigkeitsentwicklung neben der Zusammensetzung maßgeblich auch von Ausbildung und Verteilung (Gefüge) der Klinkerphasen abhängt, wurde der Einfluß der Klinkerkühlung schon mehrfach untersucht. Eine Zusammenstellung der teilweise unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse ist bei H.-M. SYLLA (1975) zu finden.

In einer Reihe dieser Arbeiten wird allerdings von prozeßtechnisch unrealistischen Kühlgeschwindigkeiten ausgegangen (S. CHATTERJI und J.W. JEFFERY, 1964; H.-M. SYLLA, 1975). Sie erreichen eine schnelle Kühlung des Klinkers durch Abschrecken mit Wasser oder an Luft,

während die technische Kühlung im Kühlaggregat als Beispiel für eine langsame Kühlung angesehen wird. Teilweise werden auch chemisch-mineralogisch unterschiedliche Klinker miteinander verglichen.

Für das Erstarren von Portlandzement und die Frühfestigkeitsentwicklung ist nach F.W. LOCHER et alii (1982) bei gegebenem C_3A - und Sulfat-Gehalt in erster Linie die Reaktionsfähigkeit des Trikalziumaluminats (C_3A) verantwortlich. Die Reaktionsfähigkeit wird durch den Einbau von Kalium in die Struktur erhöht (I. ODLER u. R. WONNEMANN, 1983). Zusätzlich soll nach F.W. LOCHER, 1980, 1978, 1973; S. CHATTERJI und J.W. JEFFERY 1964; T.K. CHATTERJEE und S.N. GHOSH 1980; H.-M. SYLLA, 1975 eine langsamere Kristallisation des Aluminats wegen einer weniger gestörten Struktur ebenfalls zu einem erhöhten Reaktionsvermögen führen. Bei dem Alit (Trikalziumsilikat) dagegen führt eine durch Abschrecken erhaltene gestörte Struktur zu einer höheren Reaktivität (F.W. LOCHER, 1980, 1975).

In der Hauptsache gibt es vier C_2S -Modifikationen: $\alpha, \alpha', \beta, \gamma$. Über die zugehörigen Temperaturstabilitätsbereiche besteht jedoch keine endgültige Klarheit. Bei reinem C_3S lassen sich 3 Triklone, 2 monokline und eine rhomboedrische Modifikation unterscheiden (A. WOLTER, 1982).

Ziel dieser Arbeit war es, an geeigneten industriellen Proben die Klinkerqualität in Abhängigkeit vom Kühler-typ zu untersuchen. Dabei sollte besonders Augenmerk auf die Schmelzphase und damit verbunden auf die Reaktivität des Aluminats (C_3A) gelegt werden.

Um möglichst unabhängig von der Vielzahl der Parameter zu sein, die die Klinker- und Zementqualität beeinflussen, sollten für die Untersuchungen Anlagen ausgewählt werden, die jeweils eine Ofenlinie mit Rostkühler und eine zweite mit Planetenkühler betreibt. Beide Linien sollten in Leistung und System vergleichbar sein. Das Hauptaugenmerk wurde darauf gelegt, daß beide Öfen mit dem gleichen Rohmehl - möglichst aus einem Silo - beschickt werden.

Weltweit war es nur von zwei Anlagen, die diese Voraussetzungen erfüllen, möglich, Proben zu erhalten. Die beiden Anlagen sind im folgenden A und B, die Ofenlinie mit Rostkühler I und die mit Planetenkühler II genannt.

2. Ergebnisse

2.1 Chemische Analyse der Klinker

Um sicherzustellen, daß bei der Interpretation der Ergebnisse keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen gekühlten Klinker zu berücksichtigen sind, wurde jede Probe chemisch analysiert. Die Analysendaten und die wichtigsten Kenngrößen der einzelnen Ofensysteme sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Es ist klar erkennbar, daß die beiden Ofenlinien einer Anlage chemisch quasi identischen Klinker produzieren. Andererseits zeigen sich zwischen den beiden ausgewählten Anlagen wichtige Unterschiede im MgO-Gehalt, der in der Anlage B das Auftreten von Periklas ermöglicht sowie in der Alkali-Schwefelbilanz, die ebenfalls in der Anlage B ein alkalihaltiges Aluminat erwarten läßt. Während der Kalkstandard der Klinker der beiden Anlagen vergleichbar ist, zeigen sich im Silikat- und Tonerde-Modul charakteristische Unterschiede. Dies führt jedoch nicht zu großen Unterschieden im berechneten C_3A -Gehalt (Tabelle 2).

Tabelle 1 : Chemische Analysendaten und Kenngrößen
der einzelnen Anlagen (n . Krupp Polysius AG)

Anlage	A		B	
Linie	I	II	I	II
Leistung (tato)	1400	1400	1600	3000
Kühlsystem	Rost	Planeten	Rost	Planeten
% GV	1,74	0,56	0,23	0,36
% SiO ₂	22,84	23,20	22,39	22,39
% Al ₂ O ₃	4,27	4,28	5,45	5,63
% TiO ₂	0,27	0,27	0,28	0,30
% Fe ₂ O ₃	2,13	2,11	3,47	3,24
% Mn ₂ O ₃	0,06	0,06	0,11	0,09
% CaO	64,60	65,78	63,37	64,01
% MgO	1,49	1,46	3,21	2,90
% SO ₃	1,26	1,18	0,51	0,23
% P ₂ O ₅	0,12	0,11	0,09	0,10
% Na ₂ O	0,15	0,15	0,05	0,06
% K ₂ O	0,87	0,85	1,22	1,06
% Cl	0,009	0,016	0,009	0,009
% CaO frei	0,11	0,32	0,31	0,88
Sulfat. des Kaliums*	1,7	1,6	0,5	0,25
Silikat-Modul	3,4	3,45	2,4	2,4
Tonerde-Modul	2,1	2,1	1,6	1,8
Kalkstandard	91,7	92,0	88,6	89,5

$$* \text{ Sulfatisierung des Kaliums } = \frac{\% \text{ SO}_3 \text{ (Probe)}}{\% \text{ SO}_3 \text{ (nötig um K}_2\text{SO}_4 \text{ zu bilden)}}$$

2.2 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden mittels Linearanalyse durchgeführt. Ihre Anwendung in der Klinkermikroskopie ist ausführlich bei B. SCHEUBEL und H.-J. BALZER (1983) und B. SCHEUBEL (1984) beschrieben. Tabelle 2 gibt den Modalbestand, den normativen Phasengehalt, sowie die mittlere Sehnenlänge (Heyn'scher Durchmesser) der Alite.

Die mikroskopisch erfaßten Daten zeigen die absolute Vergleichbarkeit der beiden Ofensysteme im Falle der Anlage A. Die Übereinstimmung des Modalbestands mit dem normativen Phasengehalt ist außergewöhnlich gut. Die Anlage B zeigt auch bei dem großen Leistungsunterschied der beiden Öfen eine gute Übereinstimmung in der Klinkerzusammensetzung. Allerdings sind hier die Unterschiede zum berechneten Phasengehalt erheblich größer. Der rostgekühlte Klinker weist jeweils die geringere Porosität auf.

Die mittlere Sehnenlänge der Alite zeigt, ebenso wie die Sehnenlängenverteilung der Alite (Bild 1), daß der Klinker der Anlage A II im Ofen das steilste Temperaturprofil durchläuft (B. SCHEUBEL, 1984). Die anderen drei Linien, d. h. auch der 3000 tato Ofen B II, sind etwas zu höheren mittleren Sehnenlängenwerten verschoben, weisen untereinander aber fast identische Werte auf.

Die Kühlung im Planetenkühler fördert nicht die Bildung größerer Alitkristalle.

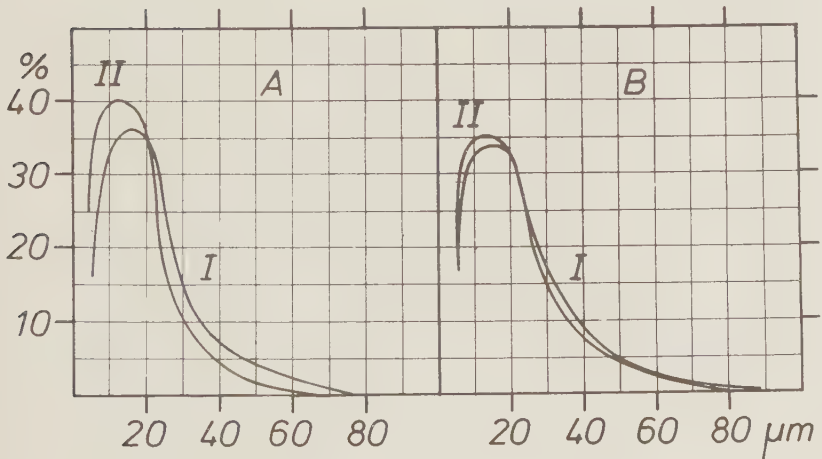


Bild 1 : Häufigkeitsverteilung der gemessenen Alitsehnenlängen.

Tabelle 2 : Ergebnisse der Linearanalyse und normativer Phasengehalt

	Alit	C ₃ S	d _H	Belit	C ₂ S	Zwischen- masse	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	Poren
	Gew.-%	ber.	Alit	Gew.-%	ber.	Gew.-%	ber.	ber.	Gew.-%	Vol.-%
A I	58	57	21,6	29	22	13	7,7	6,5	0	32
A II	60	58	15,9	28	22	12	7,8	6,4	0	47
B I	63	45	21,9	16	30	21	8,6	10,6	0	18
B II	60	44	21,1	23	31	16	9,4	9,9	1	37

2.3 Chemische Analyse der Schmelzphasen

Da aus den chemischen und lichtmikroskopischen Analysen der Klinker keine signifikanten Unterschiede abzuleiten waren, wurde auch die Zwischenmasse chemisch analysiert. Dazu wurden 30 g feingemahlener Klinker 30 Minuten auf einem Magnetrührer mit Maleinsäure in Methanol behandelt (I. ODLER und S. ABDUL-MAULA, 1978). Der Rückstand wurde abfiltriert, mehrmals mit Methanol gespült, getrocknet und ausgewogen. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse sowie eine Gegenüberstellung der berechneten, mikroskopisch bestimmten und ausgewogenen Zwischenmassengehalte gegeben.

In den einzelnen Anlagen ist die chemische Zusammensetzung der Klinkerschmelzen der beiden Ofensysteme jeweils fast gleich. Im System A II ist lediglich der CaO-Gehalt gegenüber A I etwas erhöht, was auch den Unterschied im Kalkstandard bewirkt. Bei der Anlage B ist bezüglich der Hauptelemente und Moduli kein Unterschied feststellbar. Betrachtet man die SO_3 - und K_2O -Gehalte, so ist für die Anlage B, im Gegensatz zu Anlage A, ein Alkali-aluminat zu erwarten.

Tabelle 3 : Chemische Zusammensetzung der Schmelzphasen
(n. Krupp Polysius AG)

Anlage	A		B	
Linie	I	II	I	II
Kühlsystem	Rost	Planeten	Rost	Planeten
% SiO ₂	3,68	2,96	3,76	3,97
% Al ₂ O ₃	22,27	22,36	23,29	24,09
% TiO ₂	0,79	0,60	0,71	0,65
% Fe ₂ O ₃	11,68	11,41	14,13	13,17
% Mn ₂ O ₃	0,25	0,26	0,34	0,26
% CaO	47,04	49,01	44,85	45,64
% MgO	4,87	4,72	9,11	9,09
% SO ₃	7,84	7,24	2,24	0,96
% P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,03	0,02
% Na ₂ O	0,20	0,25	0,10	0,15
% K ₂ O	1,32	1,16	1,39	1,96
% Cl	0,014	0,033	0,035	0,021
Silikat-Modul	0,1	0,1	0,1	0,1
Tonerde-Modul	1,9	2,0	1,7	1,8
Kalkstandard	106,8	117,5	95,3	95,6
Gew.-% Zwischenmasse				
- gravimetrisch	16,3	15,5	19,9	20,4
- mikroskopisch	13	12	21	16
- berechnet (LEA)	20,7	20,7	28,0	27,9

Erstaunlich sind die MgO-Gehalte, da sich nach I. ODLER und S. ABDUL-MAULA (1978), zumindest reines MgO vollständig in Maleinsäure löst. Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurde der Klinker der Probe B II nochmals mit Maleinsäure in Methanol behandelt. Nach 120 Minuten Lösungszeit betrug die Gewichts Differenz zur 30 Minuten Probe - 0.1 Gew.-%. Röntgenographisch war kein Unterschied in der Intensität des MgO-Reflexes bei $d = 21.0 \text{ nm}$ erkennbar. Danach muß das im Aluminat und Aluminatferrit gelöste MgO während des Kühlprozesses zumindest teilweise im nm-Bereich entmischen und vor der Lösung geschützt werden. Insgesamt liegt der MgO-Gehalt in dem extrahierten Rückstand bei ca. 50 - 60 % des Ausgangsgehaltes, wobei die Kühlung keinen Einfluß auf den absoluten Gehalt in der Rückstandsprobe zu haben scheint.

Bezüglich des Gewichtsanteils der Zwischenmasse ist von der gravimetrischen Bestimmung des Lösungsrückstands in Maleinsäure trotz der Verfälschung durch das entmischte MgO als Bezugswert auszugehen. In den einzelnen Anlagen unterscheiden sich die ausgewogenen Rückstände nur geringfügig voneinander, was bei gleicher chemischer Zusammensetzung zu erwarten ist.

Die gefundenen Werte stimmen nicht mit den nach F.M. LEA (1970) berechneten Schmelzphasenanteilen überein.

Die berechneten Werte liegen durchweg höher, geben also in diesem Zusammenhang eine Aussage über "mehr" oder "weniger" Schmelze.

Die mikroskopisch bestimmte Zwischenmasse stimmt nur für den Klinker der Linie B I relativ gut mit dem gravimetrischen Wert überein. Bei den anderen Proben beträgt der Unterschied 3 - 4 %.

2.4 Röntgenographische Untersuchungen

Die Diffraktogramme der maleinsäureunlöslichen Rückstände zeigen keine den Silikatphasen zuordenbare Reflexe. Periklas konnte in allen vier Proben nachgewiesen werden (siehe dazu auch Kap. 2.6.2). Der entscheidende Unterschied zwischen den Proben I und II liegt in der Intensität der Hauptinterferenzlinie des Aluminats bei 26.8 nm. In der Abb. 2 ist jeweils der Winkelbereich $31 - 36^\circ 2\theta$ für alle Proben bei Kupfer $K\alpha$ -Strahlung dargestellt. Für beide Anlagen gilt, daß der Hauptpeak des Aluminats bei den planeten-gekühlten Proben eine wesentlich höhere Intensität aufweist als bei den rostgekühlten Klinkern. In der Anlage B liegt das Aluminat als Alkalialuminat vor.

Durch den Einbau von Alkalien - und hier vor allem durch das Kalium - in das Aluminat wird die kubische Reinstruktur orthorombisch verzerrt (F.W. LOCHER et alii, 1982 und I. ODLER und R. WONNEMANN, 1983). Die Verzerrung ist an der Aufspaltung des Hauptpeaks erkennbar. Das Aluminat der Anlage A zeigt diese Aufspaltung nicht, da aufgrund des hohen SO_3 -Gehalts das Kalium als Sulfat gebunden wird.

Die Intensität des Periklasreflexes bei 21.0 nm ist in beiden Anlagen in den planetengekühlten Klinkern gegenüber den rostgekühlten Proben leicht erhöht. Bei gleichen Gehalten bedeutet dies eine geordnetere Struktur des entmischten MgO 's.

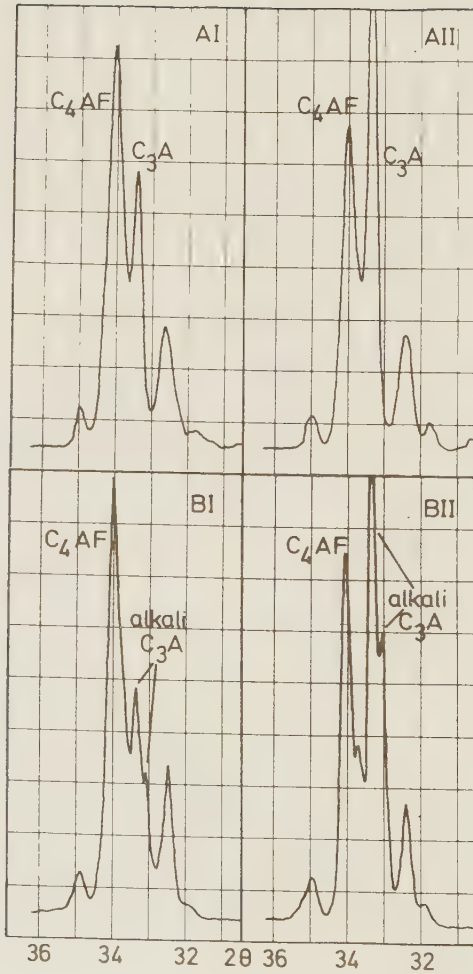


Bild 2 : Röntgendiagramme im Winkelbereich zwischen 31 und $36^\circ 2\theta$ (für Kupfer $K\alpha$ -Strahlung)

2.5 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

2.5.1 Abbildung des Z-Kontrasts in der Zwischenmasse

Die rasterelektronenmikroskopische Beurteilung des Einflusses der Kühlbedingungen wurde an ungeätzt, polierten und mit Kohlenstoff bedampften Klinkeranschliffen durchgeführt. Bei Betrachtung des Rückstreuielektronenbildes ergeben sich aufgrund der mittleren Ordnungszahl $\bar{Z}$ teilweise charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Klinkerphasen (K.L. SCRIVENER und P.L. PRATT, 1984).

Eine Zusammenstellung der mittleren Ordnungszahl $\bar{Z}$ sowie der massenprozent-bezogenen mittleren Ordnungszahl $\bar{Z}_{\text{kor}}^{\text{r}}$ nach R. HERRMANN und L. REIMER (1984) und R. BLASCHKE et alii (1984) für die Klinkerphasen ist in Tabelle 4 gegeben. Diese Werte können allerdings durch den Einbau anderer Elemente in die Struktur und durch Mischkristallbildung in gewissen Grenzen schwanken. Bei beiden Arten der Berechnung zeigt sich, daß vor allem das Aluminatferrit gegenüber den anderen Klinkerphasen gut unterscheidbar ist, da das $\Delta\bar{Z}$ jeweils $> 5 \%$ ist.

Tabelle 4 : Werte für $\bar{Z}$ für die reinen Klinkerphasen

Phase	Formel	$\bar{Z}$	$\bar{Z}_{\text{korr}}$
C_3S	Ca_3SiO_5	12,7	15,1
C_2S	Ca_2SiO_4	12,3	14,6
C_3A	$Ca_3Al_2O_6$	12,2	14,3
C_4AF	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	13,2	16,7
M	MgO	10	10,4
C	CaO	14	16,6
$K\bar{S}$	K_2SO_4	12,3	14,4

So lassen sich besonders in der Zwischenmasse die aluminium - und eisenreichen Phasen sowie der Periklas gut unterscheiden. Zwar läßt sich die kühlungsbedingte Struktur der Schmelzphase auch lichtmikroskopisch erkennen (E. WOERMANN, 1962, G. LONG, 1982), doch sind Entmischungserscheinungen wegen ihrer geringen Größe nur elektronenmikroskopisch eindeutig nachweisbar. Bei einer schnellen Kühlung liegt der Durchmesser der Aluminat- und Aluminatferritkristalle im Bereich von 1 - 2 μm .

Die Aufnahmen zeigen für die Anlage B einen deutlichen Unterschied in der Struktur der Schmelzphase. Die rostgekühlte Probe B I weist ein feinkristallines Gefüge (Bild 3) mit regellos ineinander verzahnten Aluminat- und Aluminatferritkristallen auf. Sie erscheinen leistenförmig, wobei ihre Breite bei 1 - 2 μm liegt. Die Silikatphasen zeigen keine Entmischungserscheinungen, noch sind größere idiomorphe Periklas-kristalle erkennbar. Bei dem Klinker der Linie B II ist eine großflächige Differenzierung in die Aluminat- und Aluminatferritphase sichtbar (Bild 4). Vor allem die Belite zeigen, teilweise regellos, teilweise entlang der typischen Zwillings Ebenen (Bild 5) Erscheinungen, die aufgrund des geringen Rückstreuoeffizienten als MgO , oder Poren, oder beides zu deuten sind. Dabei kann angenommen werden, daß es bei der Umwandlung von $\alpha \rightarrow \alpha'$ (C_2S) zu Versetzungen kommt, die entlang der Zwillings Ebenen auftreten und durch Durchwachsungszwillinge noch verstärkt werden. In den entstehenden Hohlräumen kann es dann weiterhin zu Anreicherungen von entmischten Fremdstoffen kommen (R. BLASCHKE, 1984).



Bild 3 : Rückstreuielektronenbild des Klinkers B I. Die Schmelzphase zeigt ein feinkristallines Gefüge (S). Die dunkelgrauen Bereiche rechts sind MgO-Anreicherungen (M), Alit (A), Belit (B). Idiomorpher Periklas oder MgO-Nester sind nicht erkennbar. Maßstab 0.1 mm



Bild 4 : Rückstreuielektronenbild des Klinkers B II. Die Schmelzphase ist klar in Aluminatferrit (SF)(hell), prismatische Alkalialuminat (dunkelgrau) (SAA) und Periklas (M)(schwarz) differenziert. Bei den Silikaten (mittelgrau) (A u B) zeigen die Belite (B) Entmischungerscheinungen. Maßstab 10 µm.



Bild 5 : Rückstreuelektronenaufnahme des Klinkers B II.
Die Entmischungserscheinungen in den Beliten
(B) treten besonders entlang der Zwillings-
ebenen auf. Aluminatferrit (SF),
Alit (A), Maßstab 10 μm

Die Klinker der Anlage A zeigen das gleiche Erscheinungsbild wie die Proben der Anlage B. Die Schmelzphase ist bei der rostgeköhlten Probe A I nur im μm - Bereich differenziert (Bild 6). Bei der gut auskristallisierten Zwischenmasse des planetengeköhlten Klinkers ist das Aluminat nicht prismatisch sondern flächenhaft ausgebildet (Bild 7). Bei beiden Proben sind die Belite gelappt und zeigen eher regellose Entmischungen.



Bild 6 : Rückstreuelektronenbild des Klinkers A I.
Die Schmelzphase zeigt ein feinkristallines
Gefüge. Die Belite (B) sind gelappt.
Maßstab 10 μm



Bild 7 : Rückstreuelektronenbild des Klinkers A II.
Das Aluminat (dunkelgrau) (SA) ist nicht
prismatisch ausgebildet. Die Silikate (A,B)
(hellgrau) sind vielfach gerundet, die Be-
lite (B) gelappt. Die Entmischungserschei-
nungen sind regellos. Maßstab 10 μm

2.5.2 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Für die Mikroanalyse der Alite und Belite der einzelnen Klinker stand ein energiedispersives System der Firma EDAX zur Verfügung. Zwei synthetische Proben mit Dikalziumsilikat- und Tetrakalziumaluminatferrit-zusammensetzung lieferten die Reinintensitäten für Ca, Si, Al und Fe. Die für die Analyse fehlenden Reinintensitäten der Elemente Mg, S und K wurden mit Hilfe der Intensitäten der Standardelemente berechnet und mit diesen zu einem Ratio-Standard zusammengefaßt. Mit diesem Standard wurden die einzelnen Messungen in Gew.-% der Oxide umgerechnet und ZAF-korrigiert.

Zur besseren Unterscheidung der Silikatphasen im Rasterelektronenmikroskop wurden die polierten Klinkeranschliffe 7 sec. mit Maleinsäure in Methanol (1 : 5) in einem Ultraschallbad geätzt (Bild 8). Aufgedampfter Kohlenstoff diente als Leitfähigkeitsschicht. In Tabelle 5 sind für Alit und Belit die Analysenwerte gegeben. Es handelt sich dabei um Mittelwerte aus 10 Einzelmessungen mit Angabe der Standardabweichungen.

Tabelle 5 : EDX - Analysen der Hauptklinkerminerale

Anlage		A		B	
Linie		I	II	I	II
Alit					
Gew.-%	SiO ₂	27,1 ± 0,4	27,1 ± 0,3	27,9 ± 0,5	27,6 ± 0,3
"	Al ₂ O ₃	1,4 ± 0,4	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,4	1,1 ± 0,2
"	Fe ₂ O ₃	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,2
"	CaO	70,1 ± 0,4	70,1 ± 0,3	68,7 ± 0,5	69,8 ± 0,3
"	MgO	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,05	1,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Belit					
Gew.-%	SiO ₂	32,3 ± 0,8	33,0 ± 0,7	34,7 ± 0,6	34,6 ± 0,5
"	Al ₂ O ₃	2,7 ± 0,4	2,6 ± 0,5	1,6 ± 0,3	1,6 ± 0,3
"	Fe ₂ O ₃	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,4	0,7 ± 0,4	1,0 ± 0,2
"	CaO	60,5 ± 0,8	61,5 ± 0,4	60,7 ± 0,4	60,3 ± 0,6
"	MgO	0,4 ± 0,2	0,45 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,2 ± 0,2
"	SO ₃	2,5 ± 0,7	1,0 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1
"	K ₂ O	1,0 ± 0,2	0,5 ± 0,05	1,1 ± 0,2	1,8 ± 0,3

Die Alite zeigen in den SiO_2 - und CaO -Gehalten keine signifikanten Unterschiede. Die Abweichungen liegen nicht nur zwischen den Linien einer Anlage, sondern auch zwischen den beiden Anlagen A und B im Bereich der doppelten Standardabweichungen. Einzig bei der Probe BI liegt der CaO -Gehalt etwas niedriger. Allerdings weist sie mit 1,7 Gew.-% den höchsten MgO -Gehalt auf. Alle Daten mit Ausnahme des SiO_2 liegen innerhalb der von M. KRISTMANN (1977) an 39 verschiedenen Proben bestimmten Werte sowie der von A. WOLTER (1982) experimentell bestimmten Einbaugrenzen. Allgemein gilt für die Alite, daß die Standardabweichungen aller Elemente für die planetengekühlten Proben geringer sind als für die rostgekühlten Klinker oder gleich. Unterschiedliche Konzentrationen ergeben sich nur für MgO bei den Proben BI und BII. Da optisch nur geringe Entmischungserscheinungen in den Kristallen festgestellt werden konnten, muß das gelöste MgO abgegeben worden sein.

Die Belite zeigen ein eher umgekehrtes Verhalten. Die Entmischungserscheinungen bei den planetengekühlten Proben liegen deutlich innerhalb der Kristalle (Bild 9).

und sind häufig an die durch die $\alpha - \alpha'$ -Umwandlung bedingten Zwillings Ebenen und Versetzungsfehler gebunden. Nach M. REGOURD und A. GUINIER (1974) nimmt die Löslichkeit von Fremdionen von α - über α' - und β - nach γ - C_2S ab. Da das durch den Elektronenstrahl angeregte Volumen mehrere μm^3 beträgt, werden bei der Röntgenanalyse diese Entmischungen teilweise mit angeregt.

Die Hauptelemente liegen über den von M. KRISTAMNN (1977) angegebenen Werten. Auffallend ist der hohe SO_3 -Gehalt der Probe AI, der sich nur durch die Übersulfatisierung des Rohmehles (siehe Tabelle 1) erklären läßt. Bei der planetengekühlten Probe AII hat sich zum Teil K_2SO_4 gebildet, das entlang der Zwillings Ebenen aus dem Kristall gewandert ist, da hier der Absolutgehalt und die Standardabweichungen gegenüber der Probe AI geringer geworden sind. Teilweise haben sich auch innerhalb dieser Belite Aluminate und/oder Aluminatferrite gebildet (Bild 9).

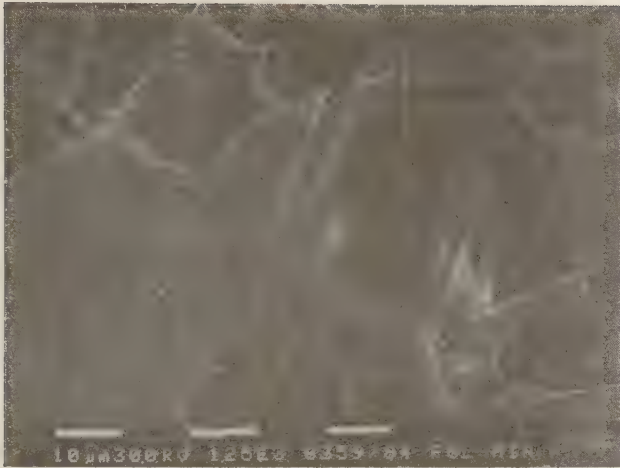


Bild 8 : Sekundärelektronenbild des geätzten Klinker-
anschliffs BI mit Markierung einer Analysen-
position im Alit. Alit, Belit und Zwischen-
masse sind gut unterscheidbar.
Maßstab 10 µm



Bild 9 a : Sekundärelektronenbild des Klinkers AII.
In den gelappten Beliten kommt es zu Aus-
scheidungen und Porenstrukturen.
Maßstab 10 µm

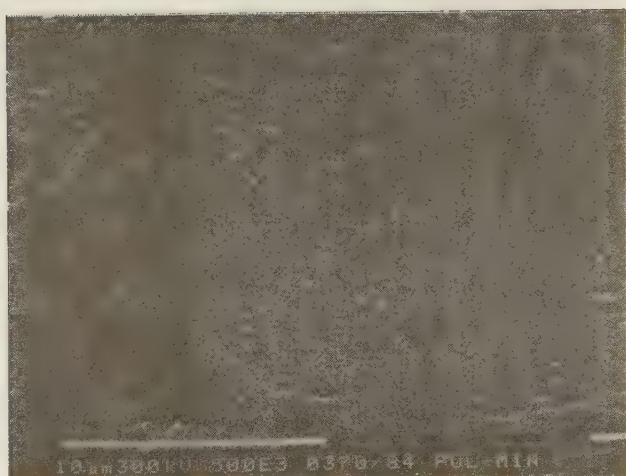


Bild 9 b : Sekundärelektronenbild des Klinkers BII.
Die Belite zeigen entlang der Zwillings-
ebenen Ausscheidungen und Porenstrukturen.

Bei den Klinkern der Anlage B wird das Kalium hauptsächlich an das Aluminat und den Belit gebunden, da sich durch den geringen Sulfatisierungsgrad nur geringe Mengen K_2SO_4 bilden können. Der MgO-Gehalt hat sich ebenso wie bei den Aliten der Probe BII bei den Beliten durch Entmischung wesentlich verringert, während die Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Gehalte bei Aliten und Beliten aller Proben in etwa konstant bleiben.

EDX-Analysen einzelner Entmischungen und Ausscheidungen, wie in den Bildern 9 a und 9 b gut erkennbar, konnten wegen der geringen Größe bzw. wegen des nicht beliebig verkleinerbaren Anregungsvolumens nicht durchgeführt werden. Aus demselben Grund wurde auch auf Einzelanalysen der Zwischenmasse verzichtet.

Bei einem Langzeitelementmapping ausscheidungsreicher Belite konnten jedoch im Bereich der Entmischung eine erhöhte Eisen- und Aluminiumkonzentration festgestellt werden.

2.6 Thermoanalytische Untersuchungen

2.6.1 Differentialthermoanalyse

Die DTA-Diagramme der maleinsäureunlöslichen Rückstände sind in Bild 10 wiedergegeben. Bei allen Proben findet zwischen 1280 und 1350 °C die endotherme Reaktion der Schmelzbildung statt.

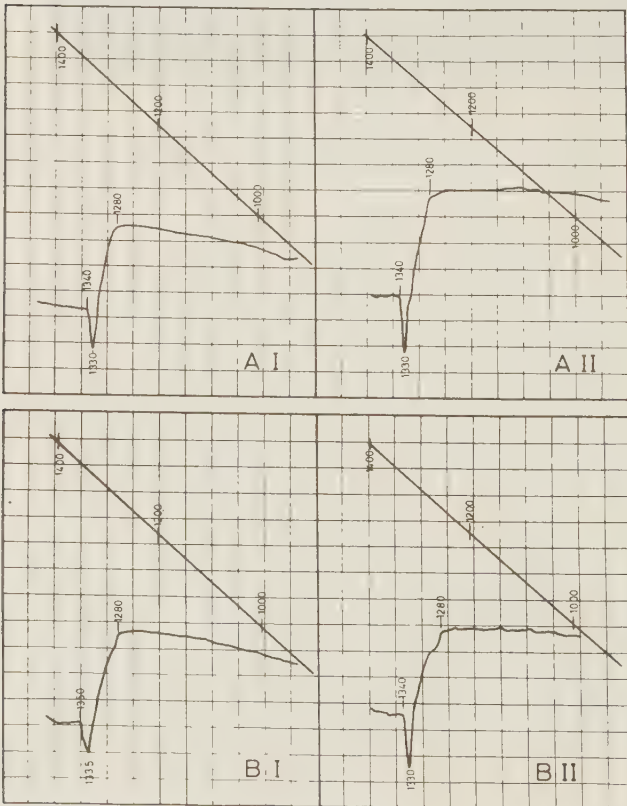


Bild 10 : DTA-Diagramm der maleinsäureunlöslichen Rückstände zwischen 1000 und 1400 °C

Die eutektische Temperatur liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle Proben bei 1280 °C. Diese stimmt mit dem bei H. KUEHL (1958) angegebenen allgemeinen Bereich (1270 - 1290 °C) für das Auftreten der eutektischen Schmelze überein.

Die Schmelzphasen der beiden rostgeköhlten Klinker zeigen im Bereich zwischen 1000 und 1280 °C ein Ansteigen der Basislinie. Dieses leicht exotherme Verhalten läßt sich, da es bei den gut auskristallisierten planetengeköhlten Proben nicht zu beobachten ist, mit einer Rekristallisation oder Sammelkristallisation des Aluminats und Aluminatferrits erklären. Die Schmelzpeaks der planetengeköhlten Proben erscheinen gegenüber dem der rostgeköhlten schärfer ausgebildet und zeigen, da mit gleichen Einwaagen und gleicher Referenzprobe gearbeitet wurde, ein größeres ΔT gegenüber der Referenzprobe.

Insgesamt muß bei einer Probe der Schmelzpeak umso größer sein, je besser sie auskristallisiert ist. In diesem Fall strebt G_f einem Minimum zu. Für einen Idealkristall ist damit ein Höchstbetrag an Energie verbunden, der aufgewendet werden muß, um das Gitter in eine Schmelz- oder Lösungsphase zu transformieren.

Bei einer schlecht auskristallisierten Phase ist während des Kristallisationsprozesses nicht das Maximum an Gitterenergie freigeworden. Die Phase befindet sich auf höherer Enthalpie und Entropie, d.h. in einem aktiven Zustand im Sinne von G.F. HÜTTIG (1943). Die Erfassung der aktiven Zustände ist nach K. TORKAR (1961) in Bild 11 dargestellt. Die thermodynamischen Zustandsgrößen der aktiven Phasen sind mit einem Stern rechts oben versehen.

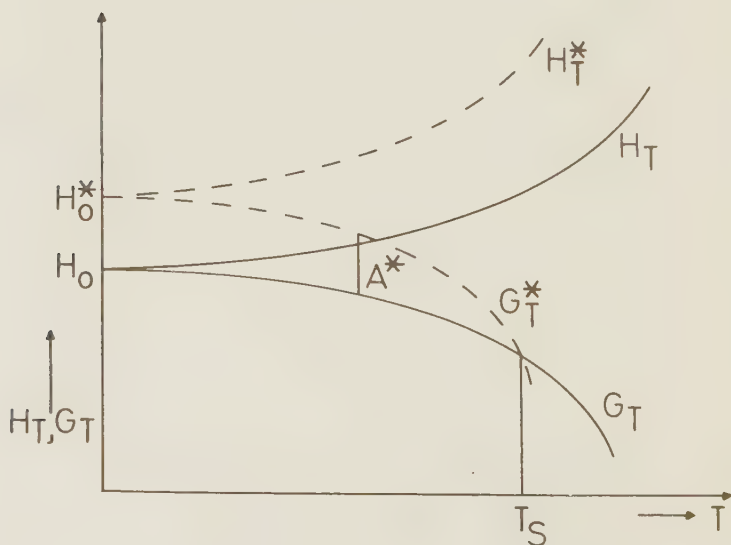


Bild 11 : Darstellung der thermodynamischen Zusammenhänge zwischen normalen und aktiven Phasen.

Für eine aktive Phase ergibt sich der Mehrgehalt an Enthalpie zu:

$$(H_I^* - H_I) = (H_0^* - H_0) + \int_0^I (C_P^* - C_P) dT$$

Der Mehrgehalt an Entropie ist

$$(S_I^* - S_I) = S_0^* - \int_0^I \frac{(C_P^* - C_P)}{T} dT$$

wobei zu beachten ist, daß die aktive Phase im Gegensatz zur normalen Phase eine Nullpunksentropie besitzt. Die Differenz der freien Enthalpien G ist die Aktivität A^* des Stoffes

$$(G_I^* - G_I) = A_I^*$$

A_I^* wird mit zunehmender Temperatur immer kleiner und bei der Schmelztemperatur T_S gleich Null, da hier keine Unterschiede mehr zwischen gestörtem und ungestörtem Gitter bestehen können. Bei genügend hoher Temperatur, jedoch unterhalb der Schmelztemperatur können aktive Stoffe durch Ausheilung von Gitterstörungen und Ausscheidung von Fremdstoffen in den stabilen Zustand übergehen.

Die planimetrische Auswertung der Flächen der Schmelz-peaks ergab für die Proben A I und A II ein Verhältnis von 0,62 zu 1. Als Bezugsfläche wurde der Schmelzpeak der planetengekühlten Probe gewählt, da diese dem stabilen Zustand am nächsten ist. Daraus folgt eine ca. 38 % größere Aktivität der rostgekühlten Probe.

Bei den Proben der Anlage B ist das Verhältnis 0,93 zu 1. Der geringere Unterschied (7 %) in den Peak-flächen könnte hier, trotz gleicher Einwaage und Referenzprobe auf eine verstärkte Alterung der Probe B I vor und während des Aufheizprozesses zurückzuführen sein. Beides spricht für eine größere Reaktivität und damit auch Alterungsaffinität, der alkalialuminathaltigen Proben.

2.6.2 Kalorimetrie

Die extrahierten Schmelzphasen wurden in dem von H.-J. KUZEL (1982, 1984 a) beschriebenen isoperibolem Wärmeleitungskalorimeter auf ihre Reaktivität bei der Hydratation hin untersucht. Für die einzelnen Messungen wurden jeweils ca. 500 mg Probensubstanz bei einem W/Z-Wert von 1 verwendet. Die Umgebungstemperatur betrug 22 °C. Die Wärmeflußdiagramme der Proben AI und AII sind in Bild 12 dargestellt. Da im weiteren Verlauf keine signifikanten Änderungen festgestellt werden konnten, wurde der Wärmefluß nur für jeweils 3 Stunden Hydratationsdauer wiedergegeben.

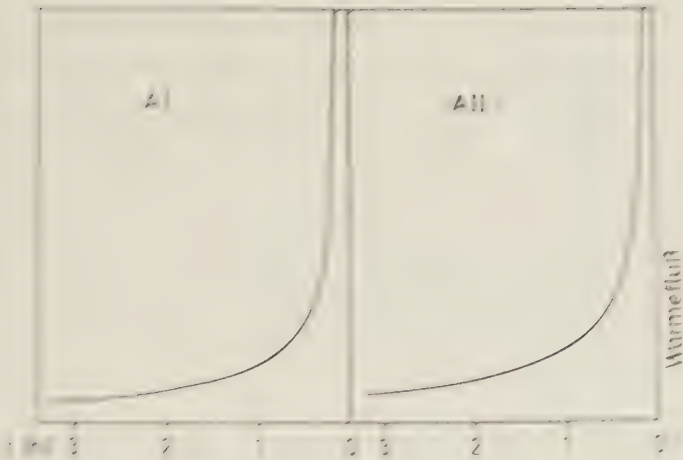


Bild 12 : Wärmeflussverläufe der Proben A I und A II
mit einer Hydrationszeit von 3 Stunden

Beide Proben zeigen nach H.-J. FÜZEL (1964 S. 68) typischen Wärmeflussverläufe der C_3A mit etwas verzögerter Aufengangszeit und dem exponentiellen Anstieg. Diese typische Wärmeflussverläufe deuten auf die Aufengangszeit der Probe A I, A II und auf einen gestörten Aufengangsverlauf nach H.-J. FÜZEL (1964 S. 68). Diese gestörten Verläufe deuten auf einen durch die gestörte Füllungsverhältnisse bedingten gestörten Zustand an. Dieser Zustand ergibt sich in Abhängigkeit vom Wärmeflussverlauf als in Abhängigkeit

Die beiden Proben der Anlage B unterscheiden sich zum einen grundsätzlich von den Proben der Anlage A und zum anderen auch deutlich untereinander (Bild 13). Nach der Anfangsreaktion, die bei der Probe BII wiederum heftiger abläuft und mit einem größeren Stoffumsatz verbunden ist, kommt es nach einer Ruheperiode zu einem erneuten Ansteigen des Wärmeflusses.

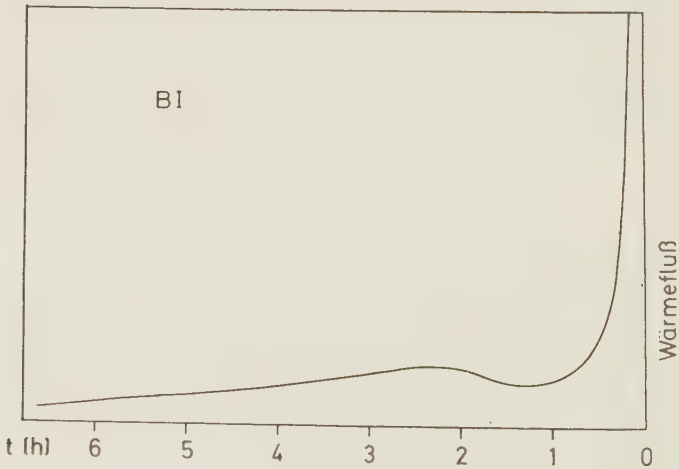


Bild 13 a : Wärmeflußdiagramm der Probe B I

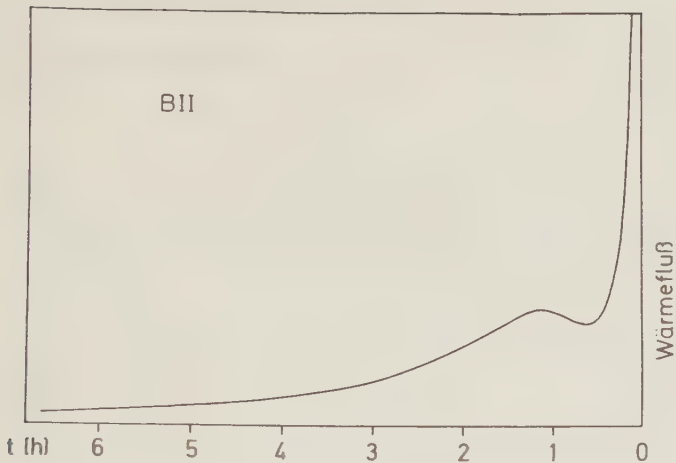


Bild 13 b : Wärme flu ß diagramm der Probe BII

Diese Ruheperiode ist bei den beiden Proben unterschiedlich lang. Bei BI ist nach etwa einer Stunde die Anfangsreaktion abgeklungen. Das zweite Wärme flu ß maximum liegt bei ca. 2 Stunden. Der Übergang Maximum - Pause - Maximum ist eher fließend. Im Gegensatz dazu dauert die Anfangsreaktion bei der Probe BII nur eine halbe Stunde. Das zweite Maximum liegt schon bei einer Stunde.

Um diese Unterschiede im Hydratationsverhalten näher zu untersuchen, wurden die Proben AII und BII jeweils

0.5 und 3 Stunden im Wasserüberschuß auf einem Magnet-
rührer hydratisiert. Nach der angegebenen Zeit wurden
die Probe abfiltriert, mit Aceton und Methanol mehrmals
gespült, getrocknet und röntgendiffraktometrisch
untersucht.

Trotz des komplizierteren Wärmeflußverlaufs der Probe
BII scheint hier das einfachere Hydratationsverhalten
vorzuliegen. Die Ausgangssubstanz besteht röntgeno-
graphisch aus Alkalialuminat, Aluminatferrit und
Periklas (Bild 2 und Bild 14). Nach 0.5 Stunden Reaktions-
zeit hat sich im Filtrerrückstand als Reaktionsprodukt
 C_3AH_6 -Hydrogrossular gebildet. Das Aluminatferrit
und der Periklas sind zumindest noch teilweise vorhanden,
während das Trikalziumaluminat nicht mehr nachweis-
bar ist (Bild 15).

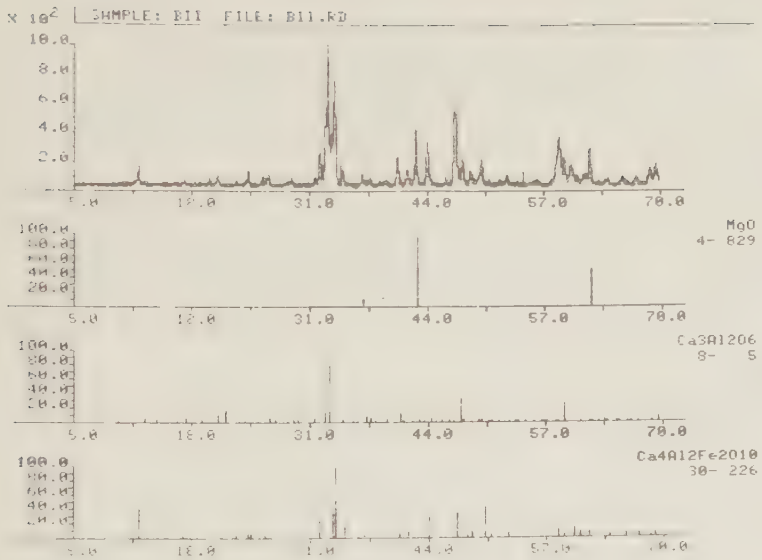


Bild 14 : Röntgendiagramm der Probe B11 im Bereich 2θ 5 - 70 °. Zur besseren Identifizierung sind die JCPDS-Karten von Periklas, Aluminat und Aluminatferrit als Strichdiagramme unterlegt.

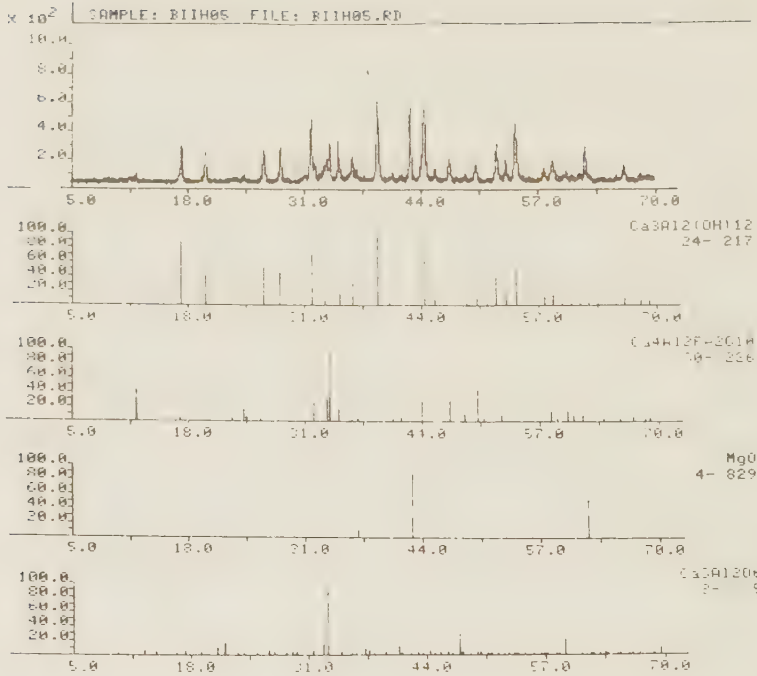


Bild 15 : Röntgendiagramm des Filtrerrückstandes der Probe BII nach 0,5 Stunden Hydrationsdauer im Winkelbereich von 5 - 70 ° 2 θ. Zur besseren Verdeutlichung sind die Strichdiagramme von Hydrogrossular, Aluminatferrit, Periklas und Trikalziumaluminat unterlegt.

Nach 3 Stunden Hydratationsdauer ist als Reaktionsprodukt röntgenographisch nur noch der Hydrogrossular nachweisbar (Bild 16). Inwieweit sich der Aluminatferrit an aus der Bildung des Hydrogranats beteiligt, konnte nicht geklärt werden.

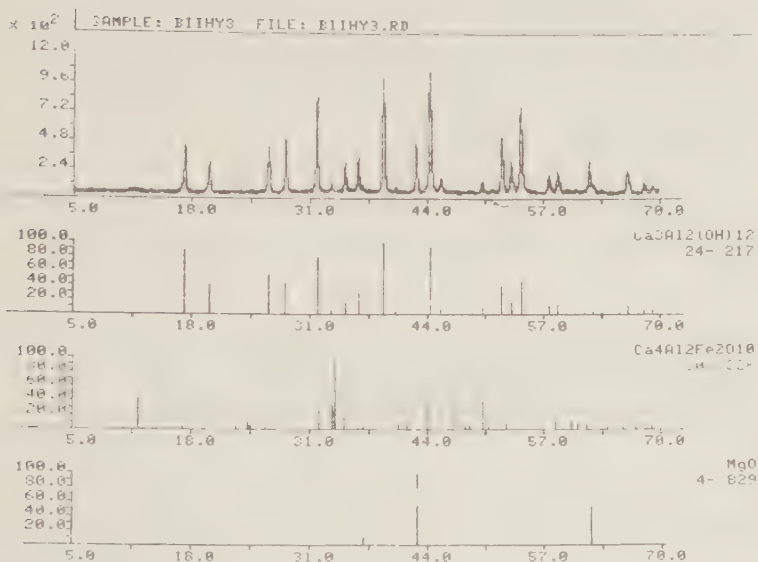


Bild 16 : Röntgendiagramm des Filtrerrückstandes der Probe BII nach 3 Stunden Hydratationsdauer im Winkelbereich von 5 - 70 ° 2 θ. Zur besseren Verdeutlichung sind die Strichdiagramme von Hydrogrossular, Aluminatferrit und Periklas unterlegt.

Die Probe AII zeigt trotz des einfacheren Wärmefluß-
diagramms einen komplizierteren Verlauf der Hydratation.
Die Ausgangsprobe besteht aus Trikalziumaluminat,
Aluminatferrit und Periklas (Bild 2 und 17). Nach
0,5 Stunden Hydratationszeit zeichnet sich das Diagramm
im Vergleich zur 0,5 Stunden Probe BII vor allem
durch einen hohen Untergrund und eine schlechte Peak-
ausbildung aus (Bild 18 a).

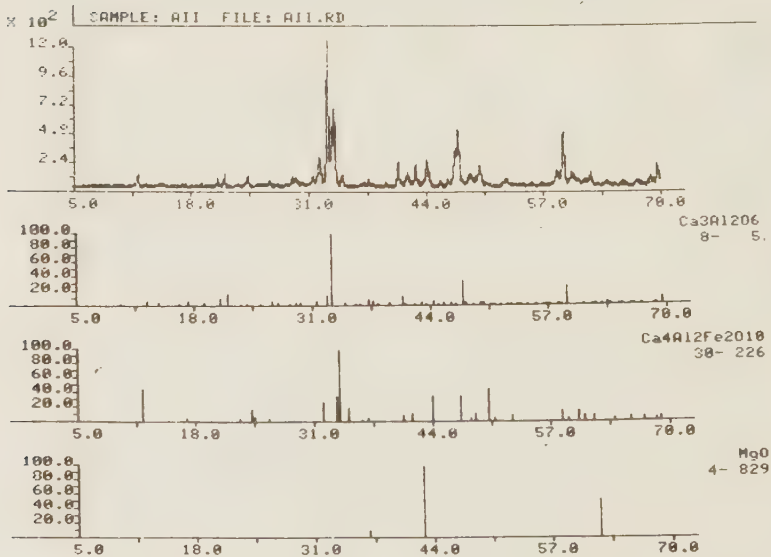


Bild 17 : Röntgendiagramm der Probe AII im Bereich
5 - 70 ° 2 θ mit den Strichdiagrammen
von Aluminat, Aluminatferrit und Periklas

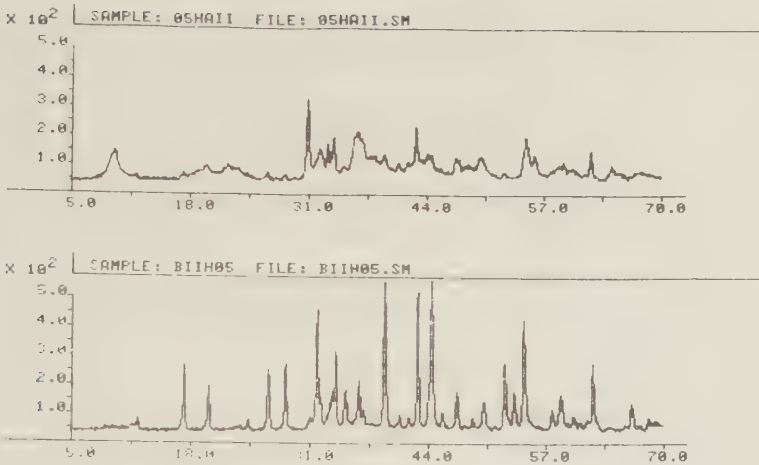


Bild 18a: Vergleich der Röntgendiagramme der 0,5 Stunden hydratisierten Proben von AII und BII im Bereich 5 - 70 ° 2 θ

Auch nach 3 Stunden Hydratationsdauer ist der Phasenbestand nicht eindeutig zu identifizieren. Außer Hydrogranat, der erkennbar ist, sind Kalziumaluminat-hydrate mit wechselnden Wassergehalten und wegen des hohen Sulfatgehaltes auch Mono- und Trisulfat möglich (Bild 19). Da unter nicht definierten Bedingungen gearbeitet wurde, können sich auch CO_2 -haltige Verbindungen gebildet haben. Durch die Trocknung der Proben bei 50 °C kann in laminaren Strukturen Zwischenschichtwasser entfernt worden sein.

Um das unterschiedliche Reaktionsverhalten zu klären, wurde der Probe B II 6 % Sulfat zugegeben. Nach 0,5 Stunden Hydratationszeit zeigte sich ein ähnliches Bild wie bei der Probe A II (Bild 18 b). Nachweisbar sind Periklas, Aluminatferrit, Kalziumaluminathydrate und untergeordnet Hydrogranat. Auffallend sind ebenfalls der hohe Untergrund und die schlechte Peakausbildung. Das Hydratationsverhalten wird also entscheidend vom Sulfatgehalt der Lösung beeinflusst.

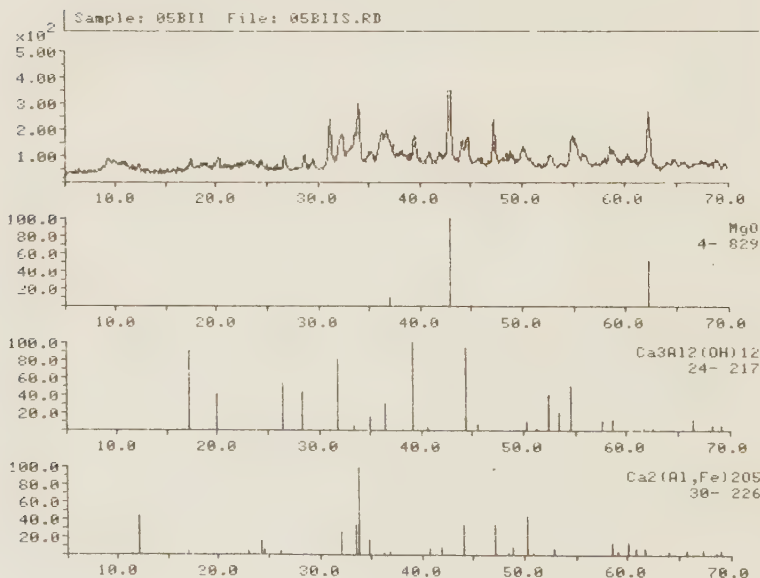


Bild 18 b: Röntgendiagramm der unter Zugabe von Sulfat 0,5 Stunden hydratisierten Probe B II im Bereich 5 - 70 2 θ

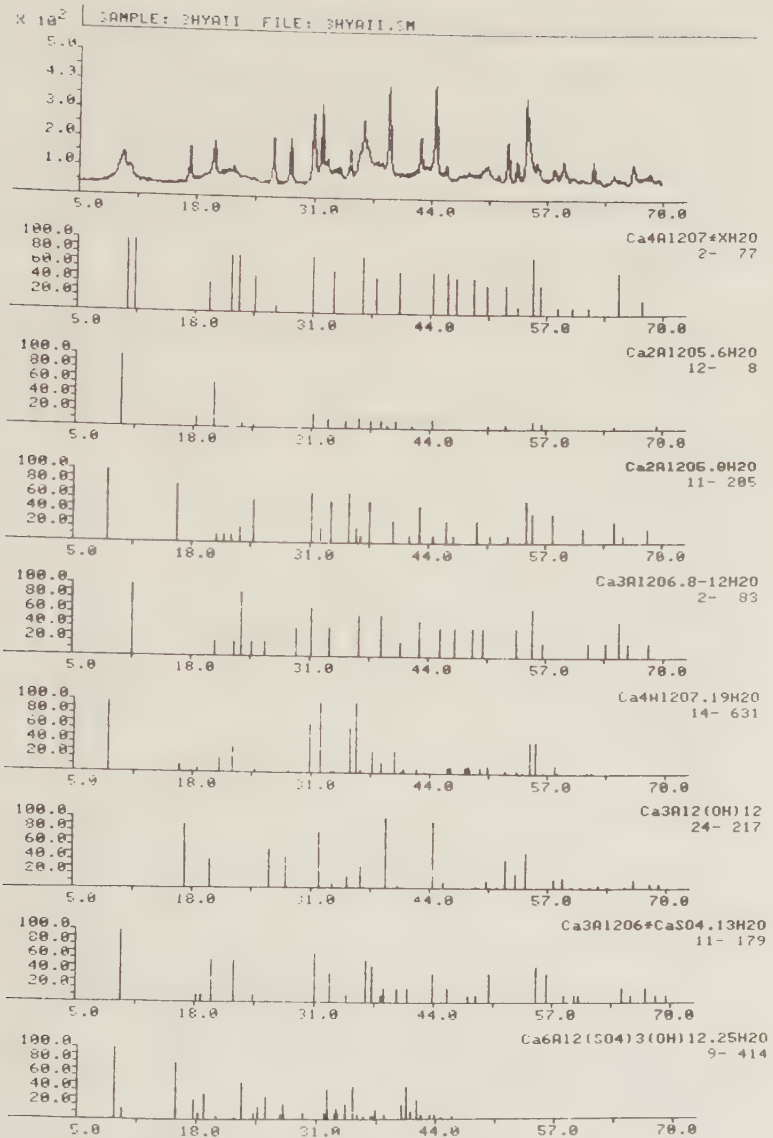


Bild 19 : Röntgendiagramm des Filterrückstands der Probe AII nach 3 Stunden Hydratationsdauer mit den Strichdiagrammen möglicher Aluminat-hydrate und Sulfathydrate

2.7 Zementfestigkeitsuntersuchungen ¹⁾

Die Druckfestigkeitsbestimmungen wurden nach ASTM C - 109 an 2-inch-Würfeln durchgeführt, wozu die Klinker mit Gips auf eine Feinheit von ca. 2.850 cm²/g nach Blaine vermahlen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6 : Ergebnisse der Druckfestigkeitsuntersuchungen

Linie	AI	AII	BI	BII
spez. Oberfläche in cm ² /g	2840	2750	2880	2940
Normsteife H ₂ O Gew. %	22,5	23,5	24,5	25
Erstarrungsbeginn (h)	3 h 30'	3 h 40'	2 h 40'	3 h 30'
Erstarrungsende (h)	5 h 10'	5 h 00'	3 h 40'	4 h 30'
Druckfestigkeiten in N/mm ²				
1 Tag	7.5	8.3	9.8	7.0
	7.5	7.4	9.6	7.0
	7.7	8.4	9.7	7.3
Ø	7.6	8.4	9.7	7.1
3 Tage	15.7	16.4	18.0	16.4
	15.8	16.5	18.0	17.0
	15.9	16.7	17.8	16.8
Ø	15.8	16.5	17.9	16.7
7 Tage	23.5	25.3	24.6	24.0
	23.6	24.4	25.0	24.1
	22.0	25.0	24.5	24.2
Ø	23.0	24.9	24.7	24.1
28 Tage	34.9	35.5	35.0	35.0
	25.0	37.0	34.8	35.4
	35.1	36.6	35.0	36.2
Ø	35.0	36.4	34,9	35.5

1) Durchführung ZEM-Labor, Beckum

Die hergestellten Zemente erreichen alle nach 28 Tagen einen Wert von $35.5 \text{ N/mm}^2 \pm 2.5 \%$. Dies ist in erster Linie auf den gleichen modalen Gewichtsanteil von Alit in den untersuchten Proben zurückzuführen. Bei den Frühfestigkeiten (1 Tag) erstaunt der vergleichsweise hohe Wert des Klinkers BI. Nach F.W. LOCHER (1980, 1978, 1975, 1973), F.W. LOCHER et alii (1982), S. CHATTERJI und J.W. JEFFERY (1964) und H.-M. SYLLA (1975) wäre die höchste Frühfestigkeit bei dem Zement aus Klinker BII zu erwarten gewesen, da hier zum einen das reaktivere Alkalialuminat vorliegt und zum anderen diese Reaktivität noch durch eine weniger gestörte Struktur erhöht wird. Außerdem weist dieser Klinker rein rechnerisch den höchsten C_3A -Gehalt auf. Statt dessen liegt hier der niedrigste Wert vor.

Bei der Anlage A, die das weniger reaktive kubische Kalziumaluminat enthält, liegen beide Werte deutlich unterhalb des Wertes für BI, aber immer noch höher als BII. AI und AII sind untereinander in etwa vergleichbar. Der Wasseranspruch zur Erreichung der Normsteife ist unter Berücksichtigung der C_3A -Gehalte bei allen Proben vergleichbar. Das frühere Erstarren des Zements BI deutet auf eine beschleunigte Reaktion des rostgekühlten Alkalialuminats hin.

3. Diskussion

Wie die chemischen Analysen und die Ergebnisse der Gefügeanalyse zeigen, sind die Klinker, die in den ausgewählten Anlagen A und B von den beiden Ofensystemen erzeugt werden, nahezu identisch. Damit sind die untersuchten Proben für eine Beurteilung des Einflusses des Kühlaggregats auf die Schmelzphase geeignet, da für die beiden Ofenlinien einer Anlage die chemisch-mineralogischen Voraussetzungen jeweils die gleichen sind.

Der in der Anlage A von beiden Systemen produzierte Klinker weist, abgesehen von dem relativ hohen Silikat-Modul von 3,4, keine Besonderheiten auf. Der MgO-Gehalt liegt deutlich unterhalb der 2 Gew.%-Marke. Die Alkalien sind Übersulfatisiert, so daß eine Bildung von Alkalialuminat nicht erwartet werden kann. Bedingt durch den Silikat-Modul ist der berechnete Schmelzphasenanteil mit 21 Gew.% etwas niedrig.

Der Klinker der Anlage B zeichnet sich besonders durch einen relativ hohen MgO-Gehalt aus, der Periklas erwarten läßt. Das Verhältnis von K_2O zu SO_3 deutet

auf die Bildung von Alkalialuminat hin. Ein signifikanter Unterschied, der auf die unterschiedliche Leistung der beiden Ofensysteme der Anlage B zurückzuführen ist, ist nicht erkennbar. Einzig der geringere SO_3 - und Alkaligehalt des Systems BII ist durch das leistungsbedingt unterschiedliche Brennsystem (mit Vorkalzinerung) erklärbar. Auswirkungen auf die Klinkermineralogie sind nicht zu erkennen (B. SCHEUBEL, 1985).

Zur Separation der Zwischenmasse erweist sich die Lösung der Silikate mit Maleinsäure als brauchbar. Die eigenen Versuche bestätigen die Angaben von I. ODLER und S. ABDUL-MAULA (1979), daß nach 30 Minuten Lösungszeit kein weiterer Gewichtsverlust auftritt. Wie die Ätzung der Proben für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigt, werden Aluminat und Aluminatferrit nicht oder nur extrem langsam angegriffen.

Rechnet man die MgO -Gehalte der extrahierten Zwischenmassen auf die gesamte Probe um, so ergibt sich für beide Klinker der Anlage B ein MgO -Gehalt für die Zwischenmasse von 1,8 Gew.%. Dieser Wert liegt etwas niedriger als die bei E. SPOHN, E. WOERMANN und D. KNÖFEL (1968), H. KRÄMER und H. STRASSEN (1960) und

F. GILLE (1952) genannten 2 Gew.% MgO als maximal in der Klinkerschmelze lösbar. Bei der Anlage A sind 0,7 Gew.% MgO in der Zwischenmasse gebunden. Die absoluten Gehalte in den extrahierten Zwischenmassen sind nur abhängig vom Gesamtgehalt. Ein Einfluß des Kühlaggregats ist nicht erkennbar.

Da bei der Probe BI optisch kein Periklas gefunden wurde, muß das restliche MgO in den Silikatphasen eingebaut gewesen und von der Maleinsäure gelöst worden sein. Die Periklase im Klinker BII wurden ebenfalls gelöst (vergl. I. ODLER und S. ABDUL-MAULA, 1978). Da röntgenographisch bei allen Proben der koinzidenzfreie 200 - Periklasreflex bei 21,0 nm vorhanden ist, muß das aus den Aluminaten und Aluminatferriten entmischte MgO Kristallgrößen von mindestens 50 nm aufweisen (keine Reflexverbreiterung).

Die Einbauwerte für MgO in den Silikatphasen sind für die Klinker der Anlage A unabhängig vom Kühlsystem und liegen innerhalb der in der Literatur genannten Grenzen. Für den Alit liegen diese nach E. WOERMANN, TH. HAHN und W. EYSEL (1963, 1967, 1968, 1969), M. KRISTMANN (1977) und A. WOLTER (1982) bei ca. 2 Gew.%. Auch die Belite dieser Proben liegen unterhalb der bei H. MÜLLER-HESE und E.H. SCHWIETE

(1956), H. MIDGLEY (1968), G. YAMAGUCHI und S. TAGAKI (1968) und M. KRISTMANN (1977) genannten 0,5 - 0,8 Gew.% MgO.

Im Gegensatz dazu sind bei der Anlage B erhebliche Unterschiede in den MgO-Gehalten in Abhängigkeit vom Kühlaggregat feststellbar. Bei den Aliten und Beliten liegen die Werte für die Aufnahme von MgO in die Kristallgitter bei den rostgekühlten Proben deutlich höher als bei den planetengekühlten Proben. Im Gegensatz zu I. DREIZLER und D. KNÖFEL (1982) muß es bei der Kühlung im System mit Planetenkühler zu Entmischungen aus den Silikatphasen kommen. Bei den Aliten sind die Entmischungen nur für MgO feststellbar. Al_2O_3 und Fe_2O_3 zeigen dieses Tendenz nicht. Bei den Beliten der Anlage A zeigen besonders K_2O und SO_3 Abreicherungserscheinungen. Bei der Anlage B trifft dies für MgO zu.

Obwohl die Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Gehalte etwa konstant bleiben, sind in den Proben AII und BII deutliche Entmischungserscheinungen in Form von Einschlüssen (Bild 9a, b) erkennbar. Wegen des größeren Anregungsvolumens des Elektronenstrahls sind diese Einschlüsse nur bedingt analysierbar. Kombiniertes Elementmapping (EDX) und das Ätzverhalten bei der Behandlung mit Maleinsäure weisen auf Aluminate und Aluminatferrite hin.

Alle durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die Aluminate und Aluminatferrite der planetengekühlten Proben besser kristallisiert sind, als die rostge-kühlten Vergleichsproben. Dies läßt sich nur damit erklären, daß der Klinker, der in einem Planetenkühler gekühlt werden soll, bereits im Ofen aus technischen Gründen relativ langsam unter die Temperatur der eutektischen Schmelze abkühlen muß. Diese Vorkühlphase findet bei Ofensystemen mit Rostkühler für gewöhnlich nicht statt, da hier der Klinker direkt mit Sinter-temperatur in den Kühler gelangen kann. Durch das Querstromprinzip des Rostkühlers - im Gegensatz zum Gegenstromprinzip des Planetenkühlers - kommt der Klinker direkt mit Frischluft in Berührung und erleidet einen Temperaturschock. Das Schmelzintervall wird so schnell durchschritten, daß die auskristallisieren-den Phasen eine gestörte Struktur und eine hohe spezi-fische Oberfläche aufweisen (R. BLASCHKE, 1970). Die schnelle Kühlung verhindert bei dem Klinker BI auch eine Entmischung und nennenswerte Auskristalli-sation von Periklas.

Thermodynamisch ist die gestörte Struktur mit erhöhten Entropie- und Enthalpiegehalten der Phasen verbunden.

Eine hohe Fehlstellendichte und der vermehrte Einbau von Fremdionen führt zu aktiven Phasen, die sich in ihrem Reaktionsverhalten deutlich von den stabilen Phasen unterscheiden. Aktive Phasen, d.h. Phasen, die eine erhöhte freie Enthalpie besitzen, reagieren rascher als ihre stabilen Analoge.

Die Ergebnisse der Hydratationsversuche in einem Wärmeleitungs-kalorimeter bestätigen nach H.-J. KUZEL (1984 b) für beide Anlagen die erhöhte Reaktivität der rostgeköhlten Proben. Die Anfangsreaktion ist heftiger und mit einem größeren Stoffumsatz verbunden. Der Verlauf der Wärmeflußkurven ist im Falle der Anlage A einfach, beinhaltet aber wahrscheinlich mehrere gleichzeitig ablaufende Reaktionen. Nach 3 Stunden Hydratationsdauer sind mit Ausnahme von Periklas röntgenographisch keine Klinkerphasen mehr nachweisbar. Als Reaktionsprodukte haben sich C_3AH_6 (Hydrogranat) und wahrscheinlich mehrere andere Kalziumaluminathydrate variabler Zusammensetzung gebildet, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Durch den hohen SO_3 -Gehalt sind auch Kalzium-Aluminat-sulfathydrate wahrscheinlich. Auch Karbonathydrate erscheinen möglich.

Die Wärme flu ß diagramme der beiden Proben der Anlage B zeichnen sich durch eine Ruheperiode aus, die unterschiedlich lang ist. Vor der Ruheperiode läßt sich C_3AH_6 , Periklas und Aluminatferrit nachweisen. Nach der Ruheperiode ist nur noch der Hydrogranat und Periklas vorhanden. Auffallend ist, daß die Röntgen-diagramme der hydratisierten Proben des Systems BII im Vergleich zu AII wesentlich klarer sind. Der niedrige Untergrund und die Intensität der Beugungsreflexe deuten bei der Probe BII auf eine schnelle und vollständige Reaktion hin. Dies ist neben der besseren Reaktivität des Alkalialuminats besonders auch auf den unterschiedlichen Sulfatgehalt in der Lösung zurückzuführen.

Für die Festigkeitsentwicklung und hier besonders für die Frühfestigkeit ist bei gegebenem Sulfat- und Aluminatgehalt besonders die Reaktivität des Aluminats von Bedeutung (F.W. LOCHER, W. RICHARTZ, S. SPRUNG und H.-M. SYLLA, 1982). Allgemein herrscht Übereinstimmung darin, daß der Einbau von Kalium in die Struktur des Aluminats dessen Reaktivität erhöht (F.W. LOCHER et alii, 1982; F.W. LOCHER, 1980, 1978, 1975, 1973; S. CHATTERJI und J. W. JEFFERY 1964; I. K. CHATTERJEE und S. N. GOSH, 1980; H.-M. SYLLA, 1975; I. ODLER und R. WONNEMANN, 1983). Der

Ersatz des Ca-ions durch das ca. 30 % größere Kaliumion, führt zu einer Volumenbeanspruchung von ca. 120 %.

Daraus resultiert eine Verzerrung der kubischen Reinstruktur. Wegen des Ladungsausgleichs müssen pro Ca-ion zwei K-ionen eingebaut werden, was mit einer weiteren Belastung der Struktur verbunden ist. Die daraus folgende niedrigere Gitterenergie und höhere Entropie sind thermodynamisch für die bessere Reaktivität verantwortlich.

Andererseits soll nach F. W. LOCHER (1980, 1975), S. CHATTERJ und J. W. JEFFERY (1964) und H.-M. SYLLA (1975) die Reaktivität des Aluminats durch eine langsame Kühlung und somit bessere Gitterstruktur erhöht werden, wobei F.W. LOCHER (1980, 1975) gleichzeitig für die Reaktivität des Trikalziumsilikats das Gegenteil annimmt. Thermodynamisch kann sich eine Erhöhung der Entropie jedoch nur in einer Richtung auswirken. Wären die Überlegungen von F. W. LOCHER (1980, 1975) richtig, so hätte die Probe BII die höchsten Frühfestigkeiten liefern müssen, da hier gut kristallisiertes Alkalialuminat vorliegt. Die Zementfestigkeitsuntersuchungen führen jedoch zu einem gegenteiligen Ergebnis. Die Probe BI mit der gestörten Gitterstruktur des Alkalialuminats weist die höchsten Frühfestigkeiten auf, was im Einklang mit dem thermodynamischen Überlegungen steht.

Die von S. CHATTERJI und J. W. JEFFERY (1964) und H.-M. SYLLA (1975) durchgeführten Experimente zum Einfluß der Kühlung auf die Klinker- und Zementqualität, auf deren Ergebnisse sich besonders auch F. W. LOCHER (1980, 1975) bezieht, gehen teilweise von praxisfernen Voraussetzungen aus. Eine schnelle Kühlung des Klinkers wird durch Abschrecken mit Wasser erreicht. Bei dieser Behandlung können sich nur sehr bedingt Aluminat und Aluminatferrit bilden. Ein Großteil der Schmelzphase liegt als Glas vor (H.-M. SYLLA, 1975). In einem eutektischen Zweikomponentensystem ohne Mischkristallbildung hat die Schmelze stets eine andere Zusammensetzung als die aus ihr kristallisierenden festen Phasen. Dies bedeutet, daß Reaktivitätsvergleiche zwischen abgeschreckter Schmelze und eutektischem Gefüge nicht sinnvoll sind. Gerade dies ist aber in den Arbeiten von S. CHATTERJI und J. W. JEFFERY (1964) und H.-M. SYLLA (1975) geschehen. H.-M. SYLLA (1975) schreibt, daß sich das Erstarren nur dann in stärkerem Maß verzögert, wenn der Klinker von Temperaturen deutlich über 1400 °C durch Einwerfen in Wasser abgeschreckt wird. Der daraus gezogene Schluß, die Reaktivität des Aluminats sei umso besser, je langsamer die Kühlung erfolgt, ist auf Grund der systemanalytischen Überlegungen nicht zulässig. Die schlechtere Reaktivität der bei hohen Temperaturen

abgeschreckten Proben hängt nicht vom Kristallisationsgrad des Aluminats ab, sondern ist die Folge einer geringeren CaO - und Al_2O_3 -Konzentration in der Lösung, da die Schmelze ja eine andere Zusammensetzung aufweist als das Aluminat.

Die eigenen Untersuchungen zeigen die deutlich langsamere Kühlung des Systems mit Planetenkühler. Dies wird auch von F. W. LOCHER (1975) bestätigt. Eine Auswirkung der unterschiedlichen Kühlung ist auf die Silikatphasen mit Ausnahme der Entmischungerscheinungen nicht feststellbar, wie die mittleren Sehnenlängen und die Sehnenlängenverteilungen zeigen. Bei der schnellen Kühlung im Rostkühler bilden sich deutlich schlechter kristallisierte Aluminate und Aluminatferrite. Eine Glasphase konnte nicht identifiziert werden, was im Einklang mit I. DREIZLER und D. KNÖFEL (1982) steht. Für die Festigkeitsentwicklung ergeben sich daraus nur Konsequenzen, wenn die Alkalien unter-sulfatisiert sind und die Bildung des reaktiveren Alkalialuminats erwartet werden kann. In diesem Fall kann die Kühlung im Planetenkühler die oft unerwünschte hohe Frühfestigkeit, die auch die Endfestigkeiten beeinflusst, verhindern.

4. Literaturverzeichnis

BLASCHKE R. (1970):

Spezifische Oberflächen und Grenzflächen der Mineralphasen als Gefügeparameter - Fortschr. Mineralogie 47, S. 197 - 241

BLASCHKE, R. (1984):

persönliche Mitteilung

BLASCHKE, R., BÖSCH, P., BORCHARDT, R., GÜCKE, R. und STÖFFLER, D. (1984):

REM-Stereobildpaare, polarisationsmikroskopische Schnittbilder und Röntgenbeugungsanalyse vom gleichen Präparatbereich - BEDO 17, S. 155 - 158

CHATTERJEE, T. K. und GOSH, S. N. (1980):

The effect of cooling rate on cement properties - a review - World Cement Technology, S. 252 - 257

CHATTERJI, S. und JEFFERY, J.W. (1964):

The effect of various heat treatments of the clinker on the early hydration of cement pastes - Magazine of Concrete Research 16, S. 3 - 10

DREIZLER, I. (1981):

Microscopic examination of high - magnesian type clinkers as a contribution to clarify the causes of expansion due to magnesia - Proc. of the 3rd Intern. Conf. on Cement Microscopy, Houston, S. 33 - 55

DREIZLER, I. und KNÖFEL, D. (1982):

Der Einfluß von Magnesiumoxid auf die Zement Eigenschaften - Zement - Kalk - Gips 35, S. 537 - 550

GILLE, F. (1952):

Untersuchungen über das Magnesia-Treiben von Portlandzement - Zement - Kalk - Gips 5, S. 142 - 151

HERCHENBACH, H. (1978):

Verfahren der Zementkühlung und Auswahlkriterien für die gebräuchlichsten Kühlersysteme - Zement - Kalk - Gips 31, S. 42 - 51

HERRMANN, R. und REIMER, L. (1984):

Backscattering Coefficient of Multicomponent Specimens - Scanning Vol. 6, Seite 20 - 28

HÜTTIG, G.F.

Beitrag zum Handbuch der Katalyse von G.M. Schwab, Band VI, S. 318 - 577, Springer Verlag, Wien 1943

JEPSEN, O. L. (1976):

Zementfestigkeit und ihre Beziehung zur Kühlgeschwindigkeit und Kühlertype - Zement - Kalk - Gips 29, S. 62 - 64

KRÄMER, H. und zur STRASSEN, H. (1960):

Chemistry of cement - IV Intern. Symp. on the Chem. of Cement (ISCC)

KRISTMANN, M. (1977):

Portlandzementklinker - Mineralogische und Mineralchemische Untersuchungen - Dissertation Basel

KUEHL, H. (1958):

Zement-Chemie Band II, - VEB Verlag Technik Berlin

KUZEL, H.-J. (1982):

Ein einfaches Wärmeleitungskalorimeter mit hoher
Empfindlichkeit - Fortsch. Mineralogie 60, Beiheft 1,
S. 128 - 129

KUZEL, H.-J. (1984 a):

Ein leistungsfähiger Wärmeleitungskalorimeter - TIZ
- Fachberichte 108, S. 46 - 51

KUZEL, H.-J. (1984 b):

persönliche Mitteilung

LEA, F. M. (1970):

Chemistry of Cement and Concrete - 3rd Ed., London

LOCHER, F. W. (1973):

Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement - Zement
- Kalk - Gips 26, S. 53 - 62

LOCHER, F. W. (1975):

Einfluß der Klinkerherstellung auf die Eigenschaften
des Zements - Zement - Kalk - Gips 28, S. 265 - 272

LOCHER, F. W. (1978):

Verfahrenstechnik und Zementeigenschaften - Zement
- Kalk - Gips 31, S. 269 - 277

LOCHER, F. W. (1980):

Influence of burning conditions on clinker characteristics - World Cement Technology S. 67 - 73

LOCHER, F. W., RICHARTZ, W. SPRUNG, S. und

SYLLA, H.-M. (1982):

Erstarren von Zement - Teil III:

Einfluß der Klinkerherstellung - Zement - Kalk - Gips 35, S. 669 - 676

LONG, G. (1982):

Clinker quality characterization by reflected light techniques - Proc. of the 4th Intern Conf. on Cement Microscopy, Las Vegas, S. 92 - 109

MIDGLEY, H.G. (1968):

The Composition of Alite (Tricalcium Silicate) in a Portland Cement clinker - Mag. Conc. Res. 20, S. 41 - 44

MÜLLER-HEESE, H. und SCHWIETE, H. E. (1956):

Über die Einlagerungen von MgO in einige Zementklinkermineralien - Zement - Kalk - Gips 9, S. 386 - 389

ODLER, I und ABDUL-MAULA, S. (1978):

Möglichkeiten der Trennung der einzelnen Bestandteile des Portlandzements durch selektive Lösungsmittel - Zement - Kalk - Gips 32, S. 504 - 507

SCRIVENER, K. L. und PRATT, R. L. (1984):

Backscattered electron images of polished cement sections in the scanning electron microscop. - Proc. of the 6th Intern. Conf. on Cement Microscopy, Albuquerque, S. 145 - 155

SPOHN, E. WOERMANN, E. und KNÖFEL, D. (1969):

Eine verfeinerte Kalkstandardformel - Zement - Kalk - Gips 22, S. 55 - 60

SYLLA, H.-M. (1975):

Einfluß der Klinkerkühlung auf Erstarren und Festigkeit von Zement - Zement - Kalk - Gips 28, S. 357 - 362

WOERMANN, E. (1962):

Die mikroskopische Untersuchung von Klinker- und Zementproben - Schriftenreihe der Zementindustrie 29, S. 79 - 97

TORKAR, K. (1961):

Zur Thermodynamik fester Stoffe - in "Reactivity of Solids" by De Boev I.H. ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

WOERMANN, E. HAHN, TH. und EYSEL, W. (1963):

Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalziumsilikat - Zement - Kalk - Gips 16, S. 370 - 375

- (1967) : Zement - Kalk - Gips 20, S. 385 - 391
- (1968) : Zement - Kalk - Gips 21, S. 241 - 251
- (1969) : Zement - Kalk - Gips 22, S. 235 - 241,
S. 414 - 422

ODLER, I. und HONNEMANN, R. (1983):

Effect of alkalies on portland cement hydration I.
Alkali oxides incorporated into the crystalline lattice
of clinker minerals - Cem. Concr. Research 13,
S. 477 - 482

REGOURD; M. und GUINIER, A. (1974):

The crystal chemistry of the constituents of Portland
Cement clinker - VI Intern. Symp. on the Chem. of.
Cement (ISCC)

SCHEUBEL, B. (1984):

Exact characterisation of portland cement clinker
using linear analysis - Proc. of the 6th Intern.
Conf. on Cement Microscopy, Albuquerque, S. 427 - 437

SCHEUBEL, B. (1985):

Microscopically determinable parameters and their
relationship to kiln system and clinker grindability
Proc. of the 7th Intern. Conf. on Cement Microscopy,
Ft. Worth, zur Veröffentlichung angenommen

SCHEUBEL, B. und BALZER, H.-J. (1983):

Mikroskopische Untersuchungen an Zementklinkern mit
Hilfe der Linearanalyse zur Bestimmung der Klinker-
mahlbarkeit - Zement - Kalk - Gips 36, S. 624 - 627

WOLTER, A. (1982):

Zur Bildung und Stabilität von Tricalziumsilikat
und Aliten - Forschungsbericht des Landes Nordrhein
-Westfalen Nr. 3092

YAMAGUCHI, G. und TAKAGI, S. (1968):

Analysis of Portland Cement clinker - V Intern. Symp.
on the Chem. of Cement (ISCC)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt der Krupp Polysius AG, Beckum, für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit durchzuführen und die Einrichtungen des Forschungszentrums sowie Unterlagen der Firma benutzen zu können.

Herrn Prof. Dr. R. Schwab gilt mein herzlicher Dank für die stete Betreuung und zahlreiche Anregungen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. R. Blaschke, Münster, für die Einarbeitung in die Rasterelektronenmikroskopie und Mikroanalyse sowie Herrn Prof. Dr. H.-J. Kuzel für seine Unterstützung bei den kalorimetrischen Untersuchungen.

Lebenslauf

Name: Bernd Scheubel

Geburtsdatum: 31.10.52

Geburtsort: Bamberg

Eltern: Dr. med. Kurt Scheubel
Marianne Scheubel, geb. Willms

Familienstand: verheiratet seit dem 10.05.82 mit
Doris Bär-Scheubel

Schulbildung: 1958 - 1963 Volksschule Plankenfels
1963 - 1965 Oberrealschule Bamberg
1965 - 1973 Dientzenhofer-Gymnasium Bamberg
(math.-naturwissenschaftlicher
Zweig)
23.06.73 Reifeprüfung

Wehrdienst: Juli 1973 - Sept. 1974

Studium: 1974 - 1981 Mineralogie
12.11.76 Vordiplom
23.06.81 Diplom

Berufstätigkeit: bis 31.12.81 wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Mineralogischen Institut, Erlangen,
seit 01.01.82 im Forschungszentrum der
Krupp Polysius AG, Beckum

MIKROFILMSERVICE  DRUCK & VERLAG
Fliederweg 6 8521 Langensendelbach Telefon:09133/3338